



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

波長変換器、発光装置、波長変換器の製造方法および発光装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、発光素子から発せられる光を波長変換して外部に取り出す発光装置などに使用される波長変換器、発光装置、波長変換器の製造方法および発光装置の製造方法に関し、特に、電子ディスプレイ用のバックライト電源、蛍光灯等に好適に用いられる波長変換器、発光装置、波長変換器の製造方法および発光装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体材料からなる発光素子(以後、LEDチップとも言う)は、小型で電力効率が良く鮮やかに発色する。また、LEDチップは、製品寿命が長い、オン・オフ点灯の繰り返しに強く、消費電力も低い、という優れた特徴を有するため、液晶等のバックライト光源や蛍光灯等の照明用光源への応用が期待されている。

[0003] LEDチップの発光装置への応用は、LEDチップの光の一部を蛍光体で波長変換し、当該波長変換された光と波長変換されないLEDの光とを混合して放出することにより、LEDの光とは異なる色を発光する発光装置として既に製造されている。

具体的には、白色光を発するために、LEDチップ表面に蛍光体を含む波長変換層を設けた発光装置が提案されている。例えば、nGaN系材料を使った青色LEDチップ上に $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$ の組成式で表されるYAG系蛍光体を含む波長変換層を形成した発光装置では、LEDチップから青色光が放出され、波長変換層で青色光の一部が黄色光に変化するため、青色と黄色の光が混色して白色を呈する発光装置が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

[0004] このような構成の発光装置の一例を図6に示した。図6によれば、発光装置は、電極21が形成された基板22と、基板22上に中心波長が470nmの光を発する半導体材料を具備するLED発光素子23と、基板22上に発光素子23を覆うように設けられた、波長変換層24とを具備し、波長変換層24が蛍光体25を含有してなるものである。

。なお、所望により、発光素子23と波長変換層24の側面には、光を反射する反射体26を設け、側面に逃げる光を前方に焦光し、出力光の強度を高めることもできる。

この発光装置では、発光素子23から発する光が蛍光体に照射されると、蛍光体は励起されて可視光を発し、この可視光が出力として利用される。

[0005] ところが、LED発光素子23の明るさを変えると、青色と黄色との光量比が変化するため、白色の色調が変化し、演色性に劣るといった問題があった。

そこで、このような課題を解決するために、図6におけるLED発光素子23として400nm以下のピークを有する紫色LEDチップを用いるとともに、波長変換層24には3種類の蛍光体25を高分子樹脂中に混ぜ込んだ構造を採用し、紫色光を赤色、緑色、青色の各波長に変換して白色を発光することが提案されている(例えば、特許文献2参照)。

[0006] しかしながら、特許文献2記載の発光装置は、幅広い範囲で発光波長をカバーするため、演色性が大幅に向上するという利点があるものの、波長変換層23の中に3種類の蛍光体25が混合されて存在しているため、青色蛍光体により変換された光を赤色蛍光体が吸収する等の蛍光体間の相互作用により、自己消光が発生し、一度変換された光を、蛍光体が再度吸収するため、全体としての発光効率が低下するという問題があった。その結果、発光強度が十分でなく、発光装置が暗くなり、これを補うためには消費電力を高める必要があった。

また、特許文献3に記載のような方式では、蛍光体の発光効率(蛍光量子収率)が低く、特に600〜750nm領域の赤色の発光効率が低いという問題があった。

[0007] そこで、各波長で高い発光効率を得るための蛍光体として、平均粒子径が10nm以下での半導体超微粒子を蛍光体として使用することが検討されている(非特許文献1参照)。この方法によると、半導体超微粒子の平均粒径を10nm程度の適切な値に設定すれば、半導体超微粒子が光の吸収、発光を素早く繰り返すため、高い蛍光収率を得ることができる。また、エネルギー準位が離散的となり、半導体超微粒子のバンドギャップエネルギーが蛍光体の粒径に合わせて変化するため、半導体超微粒子の粒径を変えることで、赤(長波長)から青(短波長)まで様々な発光を示す。例えば波長700から800nmの蛍光を発するセレン化カドミウムは粒径を2nmから10nm

の範囲で変化させることにより蛍光収率の高い赤(長波長)から青(短波長)の光を発する。従ってこの手法を用いると演色性が高く、効率のよい発光装置を作ることができると期待されている。

[0008] このような半導体超微粒子を製造する方法としては、例えば、ホットソープ法(特許文献3参照)や、マイクロリアクター法(特許文献4参照)が報告されている。これらの方法を用いると、粒径20nm以下の半導体超微粒子を得ることができる。

しかし、半導体粒子の粒径が小さくなると次のような二つの問題がある。一つ目の問題は、半導体粒子をその粒径が20nm程度まで小さくすると、その体積に対する表面積の比率が高いため、粒子表面が水と反応して蛍光特性の劣化が起こることである。このため、長期に安定した発光装置を得るためには蛍光体粒子を水分に触れさせない工夫が必要である。この課題を解決する手法として、蛍光体を水分透過性の低い樹脂マトリックス中に分散させたコンポジットとして発光装置に搭載する方法がある。しかし、蛍光体を樹脂に混合し、硬化させるまでの工程で蛍光体が水分と反応して蛍光体の特性が劣化するという問題がある。

[0009] 二つ目の問題は、半導体超微粒子の凝集が生じることである。一般に半導体粒子は、その粒径が小さくなると凝集がしやすくなるため、樹脂マトリックス中に単独粒子の状態で分散させることが難しくなる。半導体粒子の直径が20nmを超える場合には半導体粒子が凝集体を形成しても、その凝集体が発生する光の色は単独粒子が発生する光の色と同じであるため、さほど凝集を気にする必要はない。しかし20nm以下の半導体超微粒子が凝集した場合、その凝集体は粒子単独で存在する場合よりも長い波長の蛍光を発するため、凝集体の数が多い場合、安定して一定波長の光を発生する発光装置を製造することができない。したがって、樹脂内部に粒径20nm以下の半導体超微粒子を含有するコンポジットを波長変換器として備えた発光装置を製造する場合、樹脂マトリックス中に半導体超微粒子を単独粒子で分散させる技術が求められている。

[0010] 二つ目の問題を解決する手法として、ポリメタクリレートマトリックス中に半導体超微粒子を単独粒子として分散させて固定する方法が報告されている(非特許文献2参照)。また、半導体超微粒子をエタノールに分散させ、アルコールを溶剤とするポリエ

チレンオキンド塗料に混合して塗布することで半導体超微粒子を分散した膜を得る方法が報告されている(特許文献5参照)。

- [0011] しかし、ポリメタクリレートやポリエチレンオキンドなどの従来使用されている樹脂は光や熱に対する安定性が低い。このため、発光装置を長時間使用した場合、または高出力の発光装置に使用した場合、樹脂が変色を起こし、次第に発光装置の効率が低下するという問題がある。
- [0012] また、樹脂に半導体超微粒子を分散させた波長変換部の樹脂に求められる他の特性として透明性がある。したがって、光に対する安定性、耐熱性、透明性の3つの特性を全て満足する樹脂に半導体超微粒子を安定して単独粒子として分散させることが、長時間、高出力で使用可能な演色性の高い白色を呈する発光装置を製造する上で重要である。
- [0013] また、半導体超微粒子は、バンドギャップより高エネルギーであれば、励起波長に制限がなく、発光寿命が希土類より10万倍短く、吸収、発光のサイクルを素早く繰り返すので、発光効率が低い、有機色素よりもずっと劣化が少ない、といった利点を有している。このため、高効率かつ長寿命の発光装置を実現できると期待されている。
- [0014] このような半導体超微粒子が凝集して発光効率が低下しないように、半導体超微粒子を分散剤により安定化させて、樹脂マトリックス中に担持し固定化する方法が幾つか試みられている。例えば、非特許文献2では、トリオクチルホスフィンで被覆されたカドミウムセレンナノ粒子をポリメタクリレートマトリックス中に固定する方法が報告されている。
- しかしながら、マトリックスとして用いる炭化水素系高分子樹脂は、耐光性、耐熱性などに劣り、しかも水や酸素を少しずつ透過させるので、固定化された半導体超微粒子が徐々に劣化するという問題点があった。
- 特許文献1:特開平11-261114号公報
特許文献2:特開2002-314142号公報
特許文献3:特開2003-160336号公報
特許文献4:特開2003-225900号公報
特許文献5:特開2002-121548号公報

非特許文献1: R. N. Bhargava, Phys. Rev. Lett. , 72, 416(1994)

非特許文献2: Jinwook Lee et al, Adv. Mater. , 12, No. 15, 1102(2000)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明の主たる課題は、蛍光体同士の自己消光を低減させ、高い発光効率を有する発光装置に有用な波長変換器、およびこれを用いた発光装置を提供することである。

本発明の他の課題は、平均粒径20nm以下の半導体超微粒子を用いて、水分による蛍光特性の劣化を抑え、かつ半導体超微粒子を樹脂中に凝集のない単独粒子の状態で分散させた波長変換器、およびこれを用いた発光装置を提供することである。

本発明のさらに他の課題は、前記半導体超微粒子の発光機能を低下させず、長期わたって高性能かつ安定な波長変換器、およびこれを用いた発光装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0016] 上記課題を解決するための本発明の波長変換器は、以下の構成を有する。

[0017] (1) 蛍光体として、平均粒径が20nm以下である少なくとも1種の半導体超微粒子と、平均粒径0.1 μ m以上である少なくとも1種の蛍光物質とをそれぞれ樹脂マトリックス中に含有する複数の波長変換層からなることを特徴とする波長変換器。

(2) 前記半導体超微粒子と前記蛍光物質とが樹脂マトリックス中に分散し、かつそれぞれ層状に偏在して複数の波長変換層を形成していることを特徴とする(1)に記載の波長変換器。

(3) 前記半導体超微粒子が、周期表第I-b族、第II族、第III族、第IV族、第V族および第VI族に属する少なくとも2種類以上の元素からなる半導体組成物であることを特徴とする(1)に記載の波長変換器。

(4) 前記半導体超微粒子のバンドギャップエネルギーが、1.5-2.5eVであることを特徴とする(1)に記載の波長変換器。

(5) 前記マトリックスが、実質的に単一の樹脂層であることを特徴とする(2)に記載の

波長変換器。

(6) 前記半導体超微粒子の表面を表面修飾分子が被覆していることを特徴とする(1)に記載の波長変換器。

(7) 前記表面修飾分子が、珪素-酸素の結合を2つ以上繰り返していることを特徴とする(6)に記載の波長変換器。

(8) 前記表面修飾分子が、前記半導体超微粒子表面に配位結合していることを特徴とする(6)に記載の波長変換器。

(9) 前記表面修飾分子の珪素-酸素の繰り返し単位数が5-500であることを特徴とする(7)に記載の波長変換器。

(10) 前記半導体超微粒子が、平均粒径0.5-20nmであることを特徴とする(1)に記載の波長変換器。

(11) 前記半導体超微粒子がコアシェル構造よりなることを特徴とする(1)に記載の波長変換器。

(12) 前記表面修飾分子が、アミノ基、メルカプト基、カルボシキル基、アミド基、エステル基、カルボニル基、フォスフォキシド基、スルフォキシド基、フォスフォン基、イミン基、ビニル基、ヒドロキシ基およびエーテル基から選ばれる少なくとも1つの官能基を具備することを特徴とする(6)に記載の波長変換器。

(13) 前記表面修飾分子が、前記官能基を有する側鎖を2つ以上具備することを特徴とする(12)に記載の波長変換層。

(14) 側鎖が、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、n-ペンチル基、iso-ペンチル基、n-ヘキシル基、iso-ヘキシル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、n-ペントキシ基、iso-ペントキシ基、n-ヘキシロキシ基、iso-ヘキシロキシ基およびシクロヘキシロキシ基から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする(13)に記載の波長変換層。

(15) 前記半導体超微粒子が、光ルミネッセンス機能を有することを特徴とする(1)に記載の波長変換器。

(16) 前記樹脂マトリックスが、前記半導体超微粒子および蛍光物質を混合した液

状未硬化物を硬化させたものであることを特徴とする(2)に記載の波長変換装器。

(17) 屈折率が1.7以上であることを特徴とする(1)に記載の波長変換器。

(18) 前記樹脂マトリックスが、熱エネルギーにより硬化するものであることを特徴とする(1)に記載の波長変換器。

(19) 前記樹脂マトリックスが、光エネルギーにより硬化するものであることを特徴とする(1)に記載の波長変換器。

(20) 前記樹脂マトリックスが、主鎖に珪素-酸素結合を含む高分子樹脂を含有することを特徴とする(1)に記載の波長変換器。

(21) 可視光の波長の範囲で少なくとも2つ以上の強度ピークを持つ蛍光を発することを特徴とする(1)に記載の波長変換器。

[0018] 本発明の発光装置は、以下の構成を有する。

(22) 基板上に設けられ励起光を発する発光素子と、この発光素子の前面に位置し前記励起光を可視光に変換する波長変換器とを備え、前記可視光を出力光とする発光装置であって、前記波長変換器が、蛍光体として、平均粒径が20nm以下である少なくとも1種の半導体超微粒子と、平均粒径0.1 μ m以上である少なくとも1種の蛍光物質とをそれぞれ樹脂マトリックス中に含有する複数の波長変換層からなる発光装置。

(23) 前記半導体超微粒子と前記蛍光物質とが樹脂マトリックス中に分散し、かつそれぞれ層状に偏在して複数の波長変換層を形成していることを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(24) 各波長変換層で変換された変換光のピーク波長が、前記発光素子側から外側に向かって順に短波長となるように、前記複数の波長変換層を配置してなることを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(25) 前記複数の波長変換層がそれぞれ蛍光体を含有することを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(26) 前記蛍光体の少なくとも一部のバンドギャップエネルギーが、発光素子が発するエネルギーよりも小さいことを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(27) 前記波長変換器が、少なくとも3層の波長変換層からなり、該3層の波長変換

層でそれぞれ変換された変換光がそれぞれ、赤、緑、青に対応する波長となることを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(28)前記波長変換層が、前記蛍光体を含有する高分子樹脂薄膜からなることを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(29)前記波長変換器に含まれる蛍光体が、平均粒子径が10nm以下の半導体超微粒子であることを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(30)前記半導体超微粒子を含有する波長変換層が前記発光素子側に配設されており、かつ前記半導体超微粒子からの出力光のピーク波長が前記蛍光物質からの出力光のピーク波長よりも大きいことを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(31)前記半導体超微粒子からの出力光のピーク波長が、500〜900nmであることを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(32)前記蛍光物質からの出力光のピーク波長が、400〜700nmであることを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(33)前記励起光の中心波長が450nm以下であることを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(34)前記出力光のピーク波長が400〜900nmであることを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(35)前記樹脂マトリックスが、実質的に単一の樹脂層であることを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(36)前記波長変換層の厚みが、0.05〜50 μ mであることを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(37)前記波長変換器の厚みが0.1〜5.0mmであることを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(38)前記複数の波長変換層に含まれる蛍光体が略同一材料からなり、それぞれ平均粒子径が異なる半導体超微粒子であることを特徴とする(22)に記載の発光装置。

(39)基板上に設けられ励起光を発する発光素子と、この発光素子の前面に位置し前記励起光を可視光に変換する波長変換器とを備え、前記可視光を出力光とする発光装置であって、前記波長変換器が、蛍光体として、平均粒径が20nm以下であ

る少なくとも1種の半導体超微粒子と、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上である少なくとも1種の蛍光物質とをそれぞれ高分子樹脂薄膜又はゾルゲルガラス薄膜中に含有する複数の波長変換層からなる発光装置。

[0019] 本発明の波長変換器の製造方法は、

(a) 平均粒径 20nm 以下である少なくとも1種の半導体超微粒子と、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上である少なくとも1種の蛍光物質とを樹脂の未硬化物に分散する工程と、

(b) 前記半導体超微粒子と蛍光物質が分散された樹脂をシート状に成形し、前記半導体超微粒子を成形物の一方の主面側に多く分散させ、前記蛍光物質を他方の主面側に多く分散させる工程と、

(c) 前記半導体超微粒子と蛍光物質の粒子が分散した後のシートを硬化する工程を含む。

[0020] 本発明の波長変換器の他の製造方法は、前記(a)工程の前に、半導体超微粒子を液相中で合成し、液相中の珪素-酸素の結合を主体としアミノ基、カルボキシル基、メルカプト基およびヒドロキシ基から選ばれる官能基を有するシリコン系化合物が配位する工程を含んでいる。

[0021] 本発明の発光装置の製造方法は、基板上に発光素子を搭載する工程と、前記発光素子を覆うようにして、前記(1)に記載の波長変換器を配置する工程を含んでいる。

発明の効果

[0022] 上記(1)、(2)の波長変換器によれば、蛍光体として、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の蛍光物質と、バルク励起子ボア半径より小さい 20nm 以下の平均粒径を有する半導体超微粒子とを使用しているために、高効率発光が可能となり、マトリックス樹脂中の粒子分散量を減らすことができる。

それゆえ、自己消光による発光効率の低減を防止できる。このため、通常の酸化物蛍光体は長波長紫外線および短波長可視光線(350nm から 420nm)に対する発光効率が低いのに対して、半導体超微粒子はこれらの領域での高効率発光が実現できる。また、半導体超微粒子は、 450nm 前後の青色発光領域の量子効率が高くないため、この青色発光領域で量子効率が高い平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の蛍光物質と

、青色発光領域以外で高効率発光が可能な半導体超微粒子を用いることで、広範囲の波長領域において優れた発光効率を実現できる。

- [0023] 上記(3)、(4)の波長変換器によれば、半導体超微粒子が特定の半導体組成物からなり、特定のバンドギャップエネルギーを有することにより、400〜900nmの範囲の蛍光を発現できる。その結果、半導体超微粒子によって幅広い範囲で発光波長をカバーすることが可能となり、演色性が大幅に向上することができ、演色性に優れた発光装置を実現できる。
- [0024] 上記(5)の波長変換器によれば、前記波長変換器の樹脂マトリックスが、実質的に境目のない単一の樹脂層であるので、境目で光の減衰が抑制されるため、高効率化できる。
- [0025] 上記(6)、(7)の波長変換器によれば、半導体超微粒子の表面が表面修飾分子で被覆されているので、該表面修飾分子の立体障害により、粒子同士が接近することを阻止することができる。
- [0026] 上記(8)の波長変換器によれば、表面修飾分子が、前記半導体超微粒子表面に配位結合しているので、半導体超微粒子が安定化する。
- [0027] 上記(9)の波長変換器によれば、前記化合物の珪素-酸素の繰り返し単位数が5〜500であるので、半導体超微粒子を覆う化合物の量が十分な量になるため、半導体超微粒子を水分から保護する効果を十分に得ることができる。従って、超微粒子構造体の蛍光特性の劣化が少ない。また、この場合、半導体超微粒子に配位結合する化合物の半導体超微粒子に対する相対量が十分であるため、超微粒子組成物が樹脂(例えばシリコン樹脂)中で長期にわたり安定した分散状態を維持できる。また、前記化合物の珪素-酸素の繰り返し単位数は500以下であるので、化合物の粘度を低くできるため、効率よく化合物を半導体超微粒子に配位結合させることができる。
- [0028] 上記(10)の波長変換器によれば、半導体超微粒子の平均粒径が0.5nm以上であるので、半導体超微粒子が安定するため、半導体粒子が溶解して粒径が小さくなるなどの問題を回避できる。また、前記平均粒径は20nm以下であるので、半導体超微粒子が光の吸収、発光を素早く繰り返すことによる蛍光収率向上の効果が十分に

得られるため蛍光収率の高い超微粒子構造体を作ることができる。

- [0029] 上記(11)の波長変換器によれば、半導体超微粒子がコアシェル構造よりなるので、コア部の結晶表面の結晶格子欠陥による蛍光量子効率が低下するのを防止できる。
- [0030] 上記(12)の波長変換器によれば、前記化合物が特定の官能基を有しているので、前記半導体超微粒子と強固に配位結合するため安定したナノ粒子構造体を得ることができる。
- [0031] 上記(13)の波長変換器によれば、前記化合物が、前記官能基を有する側鎖を2つ以上具備しているので、化合物は半導体微粒子と各々の官能基で結合するため、官能基が一つの場合に比べてより強く結合し、安定したナノ粒子構造体を作ることができる。
- [0032] 上記(14)の波長変換器によれば、前記側鎖、好ましくは前記官能基が付く側鎖以外の側鎖として用いる特定の基は、可視光線および紫外線を吸収しないため、耐光性の高い超微粒子構造体を得ることができる。
- [0033] 上記(15)の波長変換器によれば、前記半導体超微粒子が光ルミネッセンス機能を有するので、この光ルミネッセンス機能を利用して、このナノ粒子構造体と、電力を光に変換するLEDとを組み合わせることにより小型発光装置を得ることができる。
- [0034] 上記(16)の波長変換器は、未硬化の樹脂マトリックスが液状であるので、凹凸のある構造体に波長変換器を設置する場合でも、波長変換器を凹凸に追従させることができる。
- [0035] 上記(17)の波長変換器によれば、樹脂マトリックスの屈折率が1.7以上であるので、波長が変換された光は効率よく波長変換器外へ放出され、樹脂マトリックスと大気との界面で反射される光の割合を減らせる。
- [0036] 上記(18)の波長変換器によれば、前記樹脂マトリックスは熱エネルギーにより硬化されるので、乾燥機などの安価な設備で発光装置を作ることができる。
- [0037] 上記(19)の波長変換器によれば、前記樹脂マトリックスは光エネルギーにより硬化されるので、発光素子上に液状の未硬化の樹脂マトリックスを被着して、光硬化させることにより、発光素子に熱による悪影響を与えることなく発光装置を作ることができる。

- [0038] 上記(20)の波長変換器は、樹脂マトリックスが、珪素-酸素結合を主体とする高分子樹脂を含有するので、耐光性、耐熱性、透明性を高めることができる。
- [0039] 上記(21)の波長変換器は、可視光の波長の範囲で少なくとも2つ以上の強度ピークを持つ蛍光を発するので、高い演色性を容易に実現することができる。
- [0040] 上記(22)、(23)の発光装置は、上記(1)、(2)と同様に、蛍光体として、バルク励起子ボーア半径より小さい20nm以下の平均粒径を有する半導体超微粒子を使用して、高効率発光が実現できる。
- [0041] 上記(24)の発光装置は、自己消光は蛍光体から発せられた短波長の光が他の蛍光体に吸収され、長波長の光は吸収されないとの知見に基づき、波長変換器を、発光波長(すなわち各波長変換層で変換された変換光のピーク波長)が、前記発光素子側から外側に向かって順に短波長となるように、前記複数の波長変換層を配置している。それゆえ、波長変換層内の蛍光体同士の自己消光を低減させ、高い発光効率を実現することができる。
- [0042] 上記(25)の発光装置によれば、前記複数の波長変換層がそれぞれ蛍光体を含有するので、幅広い範囲で発光波長をカバーすることが可能となるため、演色性が大幅に向上する。
- [0043] 上記(26)の発光装置によれば、前記半導体超微粒子の少なくとも一部のバンドギャップエネルギーを、発光素子が発するエネルギーよりも小さくしておくことにより、発光素子が発するエネルギーを効率よく半導体超微粒子に吸収できるため、発光効率が向上する。
- [0044] 上記(27)の発光装置によれば、前記波長変換器が、少なくとも3層の波長変換層からなり、該3層の波長変換層でそれぞれ変換された変換光がそれぞれ、赤、緑、青に対応する波長となるので、幅広い範囲で発光波長をカバーすることが可能となり、演色性が大幅に向上する。
- [0045] 上記(28)の発光装置によれば、前記波長変換層が、前記蛍光体を含有する高分子樹脂薄膜からなるので、発光素子から発せられた光により波長変換層の劣化を抑制することができ、耐久性を向上できる。
- [0046] 上記(29)の発光装置によれば、前記波長変換層に含まれる蛍光体が、平均粒子

径が10nm以下の半導体超微粒子であるので、発光効率をさらに高め、寿命を改善することができる。

[0047] 上記(30)～(32)の発光装置は、半導体超微粒子を含有する波長変換層が前記発光素子側に配設されており、かつ前記半導体超微粒子からの出力光のピーク波長が前記蛍光物質からの出力光のピーク波長よりも大きいので、波長変換層内の蛍光体同士の自己消光を低減させ、高い発光効率を実現することができる。

[0048] 上記(33)の発光装置は、前記励起光の中心波長が450nm以下であるので、発光素子の外部量子効率が高く、かつ波長変換器内の蛍光体が発光素子からの1次光を高い効率で吸収し波長変換するため、高い光出力を実現できる。

[0049] 上記(34)の発光装置は、出力光のピーク波長が400～900nmであるので、演色性に優れた発光装置を実現できる。

[0050] 上記(39)の発光装置は、波長変換層が、蛍光体を含有する高分子樹脂薄膜又はゾルゲルガラス薄膜からなるので、発光素子から発せられた光により波長変換層の劣化を抑制することができ、耐久性を向上できる。

発明を実施するための最良の形態

[0051] 以下、本発明の実施形態を図面を用いて説明する。図1は本発明の発光装置の一実施形態を示す概略断面図である。

[0052] 図1によれば、本発明の発光装置は、電極1が形成された基板2と、基板2上に中心波長が450nm以下の光を発する半導体材料を具備する発光素子3と、基板2上に発光素子3を覆うように形成された波長変換器4とを具備する。波長変換器4は複数の波長変換層4a、4b、4cからなり、これらの波長変換層4a、4b、4cはそれぞれ蛍光体5a、5b、5cを含有して、蛍光体5a、5b、5cが発光素子3から発せられる光でそれぞれ直接励起され、変換光として可視光を発生する。そして、これらの複数の変換光は合成されて出力光として取り出すものである。

[0053] 発光素子3と波長変換器4の側面には、必要に応じて、光を反射する反射体6を設け、側面に逃げる光を前方に反射し、出力光の強度を高めることもできる。

[0054] 発光波長が異なる複数の波長変換層4a、4b、4cは、変換光のピーク波長が、発光素子3側から外側に向かって順に短波長になるように配置する。例えば、図1の場合

には波長変換器4が3層の波長変換層4a、4b、4cからなり、波長変換層4bによる変換光のピーク波長が波長変換層4aによる変換光のピーク波長よりも短く、波長変換層4cによる変換光のピーク波長が、波長変換層4bによる変換光のピーク波長よりも短くなるように波長変換層4a、4b、4cを配置する。

- [0055] 発光素子3から発せられた励起光は、蛍光体5a、5b、5cによって変換されて変換光A、B、Cになるが、変換光Aは、変換光B、Cよりも長波長であるため、変換光Aは蛍光体5b、5cを励起して可視光を発生させるのに十分なエネルギーを持たない。その結果、波長変換器4内の蛍光体同士の自己消光を低減させることができ、波長変換層4a、4b、4c内の蛍光体濃度を上げなくても、高い変換効率を実現することができる。
- [0056] また、同様に、変換光Bは変換光Cよりも長波長であるため、変換光Bは蛍光体5cを励起せず、波長変換層4c内で変換光Bの吸収による自己消光を低減させることができる。
- [0057] これに対し、従来の発光装置のように、発光波長の異なる3種類の蛍光体を同一の波長変換層に含有している場合には、蛍光体から発せられた光を別の蛍光体が吸収してしまい、発光装置全体としての発光効率が十分に高くない。
- [0058] 本発明では、波長変換層を複数設け、かつ波長変換層の発光波長を発光素子に近い方から順に小さくなるように、換言すれば発光素子に近い方を長波長、遠い方を短波長とする。これにより、短波長の変換光を蛍光体が吸収する現象を抑制することができ、波長変換層内の蛍光体5の濃度を上げて含有量を増やさなくても、高い変換効率を得ることができる。その結果、低消費電力で高光出力を得ることが期待できる。
- [0059] 基板1は、熱伝導性に優れ、かつ全反射率の大きな基板が用いられる。基板1としては、例えばアルミナ、窒素アルミニウム等のセラミック材料の他に、金属酸化物微粒子を分散させた高分子樹脂が好適に用いられる。
- [0060] 発光素子3は、中心波長が450nm以下、特に380〜420nmの光を発することが好ましい。この範囲の波長域の励起光を用いることにより、蛍光体の励起を効率的に行なうことができ、出力光の強度を高め、より発光強度の高い発光装置を得ることが

可能となる。

- [0061] 発光素子3は、上記中心波長を発するものであれば特に制限されるものではないが、発光素子基板表面に、半導体材料からなる発光層を備える構造(不図示)を有していることが、高い外部量子効率を有する点で好ましい。このような半導体材料として、ZnSeや窒化物半導体(GaN等)等種々の半導体を挙げることができるが、発光波長が上記波長範囲であれば、特に半導体材料の種類は限定されない。これらの半導体材料を有機金属気相成長法(MOCVD法)や分子線エピタキシャル成長法等の結晶成長法により、発光素子基板上に半導体材料からなる発光層を有する積層構造を形成すれば良い。
- [0062] 発光素子基板2は、発光層との組み合わせを考慮して材料選定ができ、例えば窒化物半導体からなる発光層を表面に形成する場合、サファイア、スピネル、SiC、Si、ZnO、ZrB₂、GaNおよび石英等の材料が好適に用いられる。結晶性の良い窒化物半導体を量産性よく形成させるためにはサファイア基板を用いることが好ましい。
- [0063] 波長変換層4a、4b、4cがそれぞれ含有する蛍光体5a、5b、5cは、発光素子3から発せられる光で直接励起され、これらの光の波長が合成され、幅広い範囲で発光波長をカバーし、演色性を大幅に向上させることができる。このようにして得られる可視光のピーク波長は400〜900nm、特に450〜850nm、とりわけ500〜800nmであることが好ましい。
- [0064] 波長変換器4は、可視光の波長範囲で、2つ以上の強度ピークを持つ蛍光を発することが望ましく、さらに例えば、変換波長の異なる複数の波長変換層4a、4b、4cからなり、かつその変換波長が赤、緑、青に対応する波長からなることが好ましい。これにより、幅広い範囲で発光波長をカバーし、演色性をより向上することができる。例えば図1に示した発光装置は3層の波長変換層を有する3層構造である。それぞれ変換波長の異なる波長変換層4a、4b、4cから形成される。このような3層構造では、演色性を考慮する時、第一の波長変換層4aの変換波長ピークが640nm±10nm、第二の波長変換層4bの変換波長ピークが520nm±10nm、第三の波長変換層4cの変換波長ピークが470nm±10nmであることが最も好ましい。
- [0065] 波長変換層4a、4b、4cは、先に示した蛍光体5a、5b、5cを高分子樹脂膜やゾル

ゲルガラス薄膜に分散して形成することが好ましい。高分子樹脂膜やゾルゲルガラス薄膜としては、透明性が高く、かつ加熱や光によって容易に変色しない耐久性を有するものが望ましい。

- [0066] 高分子樹脂膜は、蛍光体を均一に分散、担持することが容易で、蛍光体の光劣化を抑制することができるという利点がある。材料は特に限定されるものではなく、例えば、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、酢酸セルロース、ポリアリレート、さらにこれら材料の誘導体が用いられる。特に、350nm以上の波長域において95%以上の光透過性を有していることが好ましい。このような透明性に加え、耐熱性の観点から、エポキシ樹脂、シリコン樹脂がより好適に用いられる。
- [0067] ゾルゲルガラスは、シリカ、チタニア、ジルコニア、さらにそれらのコンポジット系を例示できる。ゾルゲルガラス中に蛍光体を単独で分散させても良く、さらにSi、Ti、Zr等の金属原子と蛍光体を有機分子で結合した状態でも良い。高分子樹脂膜と比較して、光、特に紫外光に対する耐久性が高く、さらに熱に対する耐久性が高いことから、製品の長寿命化を実現できる。また、ゾルゲルガラスは、安定性を向上させることができることから、信頼性に優れた発光装置を実現できる。
- [0068] 本発明の波長変換器4は、高分子樹脂膜またはゾルゲルガラス膜からなるため、塗布法により形成することができる。一般的な塗布法であれば限定されないが、ディスペンサーによる塗布が好ましい。
- [0069] 波長変換器4に含まれる蛍光体5は、450nm以下の光により励起され、400～900nmの範囲の光を発する材料であれば特に限定されない。蛍光体5としては、一般的に用いられる蛍光物質を採用でき、例えば ZnS:Ag 、 ZnS:Ag, Al 、 ZnS:Ag, Cu 、 Ga, Cl 、 $\text{ZnS:Al+In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnS:Zn+In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Ba, Eu})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Sr, Ca, Ba, Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_{12}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba, Sr, Eu})(\text{Mg, Mn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $10(\text{Sr, Ca, Ba, Eu})\cdot 6\text{PO}_4\cdot\text{Cl}_2$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 ZnS:Cl, Al 、 $(\text{Zn, Cd})\text{S:Cu}$ 、 Al 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_3(\text{Al, Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{ZnS:Cu} + \text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S:Tb}$ 、 $(\text{Zn, Cd})\text{S:Ag}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Tb}$ 、 ZnS:Cu 、 $\text{Al+In}_2\text{O}_3$

$_{3}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}+\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})\text{O}\cdot\text{a}$
 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $3(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Eu}, \text{Mn})\text{O}\cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 0.2\text{SiO}_2\cdot$
 $0.9\text{P}_2\text{O}_5:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ 、
 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}+\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu})\text{BO}_3$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 、 La_2O_2
 $\text{S}:\text{Eu}$ 、 Sm 、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 等が用いられる。

[0070] また、蛍光体5として、上記記載の一般的な蛍光物質以外に、半導体超微粒子を用いることもでき、特に平均粒子径が20nm以下の半導体超微粒子を用いることが好ましい。粒子径20nm以下の半導体超微粒子は、ナノ粒子のサイズを変えることで、赤(長波長)から青(短波長)まで様々な発光を示し、バンドギャップより高エネルギーであれば、励起波長に制限がない。また、発光寿命が希土類より10万倍短く、吸収、発光のサイクルを素早く繰り返すので、非常に高い輝度を実現でき、有機色素よりも劣化が少ない(劣化するまでに蛍光として出てくる光子の数は、色素の10万倍程度とされている)という特徴を有している。このため、半導体超微粒子を用いると、優れた発光効率を実現でき、かつ長寿命の発光装置を実現できる。

[0071] 半導体超微粒子は、450nm以下の光により励起され、400～900nmの範囲の光を発する材料であれば特に限定されず、例えば、下記の材料を例示できる。即ち、C、Si、Ge、Sn等の周期表第14族元素の単体、P(黒リン)等の周期表第15族元素の単体、SeやTe等の周期表第16族元素の単体、SiC等の複数の周期表第14族元素からなる化合物、 SnO_2 、 Sn(II)Sn(IV)S_3 、 SnS_3 、 SnS 、 SnSe 、 SnTe 、 PbS 、 PbSe 、 PbTe 等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb等の周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物(あるいはIII-V族化合物半導体)、 Al_2S_3 、 Al_2Se_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、 TlCl 、 TlBr 、 TlI 等の周期表第13族元素と周期表第17族元素との化合物、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdO 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 HgS 、 HgSe 、 HgTe 等の周期表第12族元素と周期表第16族元素との化合物(あるいはII-VI族化合物半導体)、 Cu_2O 、 Cu_2Se 等の周期表第11族元素と周期表第16族元素との化合物、 CuCl 、 CuBr 、 CuI 、 AgCl 、 AgBr 等の

周期表第11族元素と周期表第17族元素との化合物等である。優れた発光特性を示すことから、ZnS、ZnSe、CdS、CdSe、CdTeが好適に用いられる。

また、半導体超微粒子と蛍光物質の割合は、蛍光物質：半導体超微粒子の重量比が1:0.2〜5で範囲であるのがよく、これにより半導体超微粒子間、蛍光物質間、半導体超微粒子と蛍光物質間の相互吸収による効率低下を抑制できるため、高効率な発光装置を実現できる。

[0072] また、本発明における半導体超微粒子は、内核(コア)と外殻(シェル)からなるいわゆるコアシェル構造であってもよい。コアシェル型半導体超微粒子では、エキシトン発光帯を利用する用途に好適な場合がある。この場合、シェルの半導体粒子の組成として、バンドギャップ(禁制帯幅)がコアよりも大きなものを起用することによりエネルギー的な障壁を形成させることが一般に有効である。これは、外界の影響や結晶表面での結晶格子欠陥等の理由による望ましくない表面準位等の影響を抑制する機構によるものと推測される。

[0073] シェルに好適に用いられる半導体材料の組成としては、コア半導体結晶のバンドギャップにもよるが、バルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.0eV以上であるもの、例えばBN、BAs、GaNやGaP等のIII-V族化合物半導体、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS等のII-VI族化合物半導体、MgSやMgSe等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物等が好適に用いられる。

[0074] また、本発明における半導体超微粒子は、有機配位子からなる表面修飾分子で覆われていても良い。表面修飾分子で覆うことにより、半導体超微粒子の凝集を抑制し、半導体超微粒子の機能を最大限に発現することができる。表面修飾分子は、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等の炭素数3〜20程度のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、ナフチルメチル基等の芳香族炭化水素基を含有する炭化水素基等が例示され、中でもn-ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基等の炭素数6〜16程度の直鎖状アルキル基が更に好ましい。また、メルカプト基、ジスルフィド基、チオフェン環等の硫黄原子含有官能基、アミノ基、ピリジン

環、アミド結合、ニトリル基等の窒素原子含有官能基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基等の酸性官能基、ホスフィン基やホスフィンオキシド基等のリン原子含有官能基、あるいはヒドロキシ基、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合、ポリエチレングリコール鎖等の酸素原子含有官能基等が好ましい。

好ましくは、半導体超微粒子は、珪素-酸素の結合を主体としアミノ基、カルボキシル基、メルカプト基およびヒドロキシ基から選ばれる官能基を有するシリコン系化合物が粒子表面に配位されており、前記マトリックスは、珪素-酸素の結合を主体とするシリコン樹脂からなり、前記半導体超微粒子および前記蛍光物質が前記シリコン樹脂に分散しているのがよい。

[0075] また、本発明における半導体超微粒子は、一般的な製造方法によって製造させる。火炎プロセス・プラズマプロセス・電気加熱プロセス・レーザープロセス等の気相化学反応法、物理冷却法、ゾルゲル法・アルコキシド法・共沈法・ホットソープ法・水熱合成法・噴霧熱分解法等の液相法、さらにメカノケミカルボンディング法等が用いられる。

[0076] 波長変換層4a、4b、4cがそれぞれ含有する蛍光体5a、5b、5cは、変換波長の異なる蛍光物質の組合せであってもよく、変換波長の異なる半導体超微粒子の組合せであってもよく、あるいは蛍光物質と半導体超微粒子の組合せであってもよい。

[0077] 特に本発明における半導体超微粒子を用いることにより、粒径を制御するだけで、目的とする発光波長を得ることができることから、本発明の複数の波長変換層に含まれる蛍光体を同一物質から形成することができるため、プロセスの簡略化により、低価格な発光装置を提供できる。

[0078] また、本発明における半導体超微粒子は、平均粒子径を変化することにより、400～900nmの範囲で発光波長を変化させることができることから、異なる波長変換層に平均粒子径の異なる同一材料を使用することができる。

[0079] 本発明の波長変換器4の厚みは、変換効率の観点から、0.1～5.0mmが好ましい。粒径が数 μ mである蛍光体は、0.3～1.0mmの厚み範囲が好ましい。また、粒子径20nm以下の半導体超微粒子の場合、0.1～1mm、特に0.1～0.5mmの厚みが好ましい。この範囲であれば、発光素子から発せられる光を可視光に高効率で

変換することができ、さらに変換された可視光を外部に高効率で透過させることができる。

[0080] 波長変換器4の層構成は、2層構造以上であれば、特に制限されないが、図1に示した3層構造が演色性向上の点で好ましく、更に4層構造によってさらなる演色性の向上が見込まれる。

[0081] 例えば、4層構造の場合の例を図2に示した。図2によれば、電極11が形成された基板12上に中心波長が450nm以下の光を発する半導体材料を具備する発光素子13を設け、発光素子13を覆うように波長変換器14を形成している。波長変換器14は、4種類の波長変換層14a、14b、14c、14dからなり、発光素子13に近い波長変換層14aが長波長の発光ピークを発する蛍光体15aを備え、発光素子13から遠ざかるにしたがって短波長の発光ピークを有する蛍光体15b、15c、15dをそれぞれ含有するように波長変換層14b、14c、14dを形成する。

[0082] 4層構造の場合、3層構造で使用した赤、緑、青の上記波長に対応するピーク波長を有する変換光に加えて、590nm \pm 10nmの変換光を発生させる蛍光体を用いることによって、さらに演色性を高めることができる。

[0083] なお、必要に応じて、発光素子13と波長変換器14の側面に、光を反射する反射体16を設け、側面に逃げる光を前方に反射し、出力光の強度を高めることもできる。

[0084] (波長変換器の作製)

波長変換器は、例えば、前記したように蛍光体を含有する高分子樹脂薄膜又はゾルゲルガラス薄膜から構成される波長変換層を積層接着することにより形成される。また、使用する複数の蛍光体に比重差がある場合は、樹脂マトリックス中にこれら複数の蛍光体を混合し、ついで平均粒子径によりこれらの蛍光体が層状に分離したのち、該樹脂マトリックスを硬化させることにより、波長変換器を得ることができる。

[0085] 例えば、平均粒径が20nm以下の半導体超微粒子と、平均粒径0.1 μ m以上の蛍光物質とを樹脂マトリックス中に分散させると、時間の経過に伴って両者は樹脂マトリックス中でほぼ2層に分離するようになるので、この状態で樹脂マトリックスを硬化させることにより、前記半導体超微粒子と前記蛍光物質とがそれぞれ層状に偏在した波長変換器を得ることができる。このようにして得られた波長変換器には、実質的に境

目のない単一の樹脂層であるので、境目にできた空隙によって発光効率が低下するのを防止することができる。

[0086] この実施形態で使用される半導体超微粒子および蛍光物質は前記と同じである。得られる波長変換器は2層構造であるので、そのまま発光装置に使用してもよく、他の波長変換器と積層接着するなどして使用してもよい。

[0087] (表面修飾分子が配位結合した半導体超微粒子)

図3(a)、(b)に示すように、本発明における半導体超微粒子33は、その表面が、珪素-酸素の結合を2つ以上繰り返す構造を持つ化合物35で被覆された構造を有しているのが好ましい。特に、図3(b)に示すように、化合物35が、半導体超微粒子33に配位結合していることが望ましい。

[0088] このように、半導体超微粒子3の表面を、珪素-酸素の結合を2つ以上繰り返す構造を持ち、疎水性に富む化合物5により覆うことにより、水による半導体超微粒子3の特性劣化を防止することができる。また、この化合物35は、シリコーン樹脂との親和性が非常に高いため、半導体超微粒子33をシリコーン樹脂中に容易に分散させることができ、しかも、半導体超微粒子33とシリコーン樹脂との結合力も高めることができる。

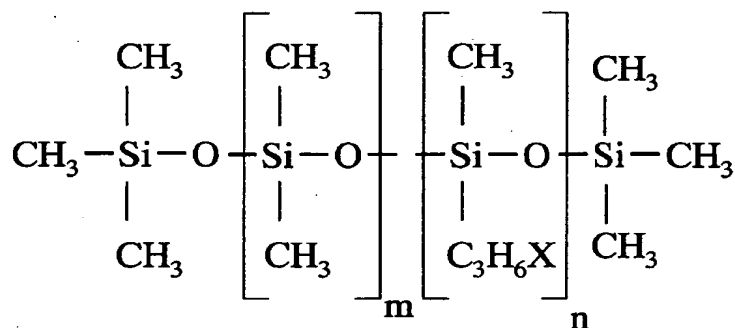
[0089] この珪素-酸素の結合は、化合物35中に、さらに5以上、特に7以上形成されることが、化合物35の疎水性を向上させるという観点から望ましい。また、一方で、珪素-酸素の結合数を500以下とすることで、化合物35が不必要に大きくなることを抑制することができる。化合物35を効率よく、半導体超微粒子3の表面に配位させることができる。特に、半導体超微粒子33の表面に、より多くの化合物35を配位させるという観点からは、珪素-酸素の繰り返し単位数は、300以下、特に100以下とすることが望ましい。これに対して、珪素-酸素の結合数が500を超えると、化合物35の粘性が非常に大きくなるため、半導体超微粒子表面を被覆処理する反応段階において、反応性が低下し、均一に被覆できないという問題がある。

[0090] また、図4に示すように、化合物35は、珪素-酸素の結合を2つ以上繰り返す主鎖35aと、この主鎖35aに結合した側鎖35bとからなる。図4においては、官能基のない側鎖35bと官能基を有する側鎖35cとを、区別して記載している。

[0091] 側鎖35bには、半導体超微粒子33と化合物35との結合を容易にし、両者の結合力を向上させるため、下記式(a)に示すように、アミノ基、メルカプト基、カルボシキル基、アミド基、エステル基、カルボニル基、フォスフォキシド基、スルフォキシド基、フォスホン基、イミン基、ビニル基、ヒドロキシ基およびエーテル基から選ばれる官能基Xを具備することが望ましい。

[0092] [化1]

(a)



$X = \text{NH}_2, \text{SH}, \text{COOH}$ 等

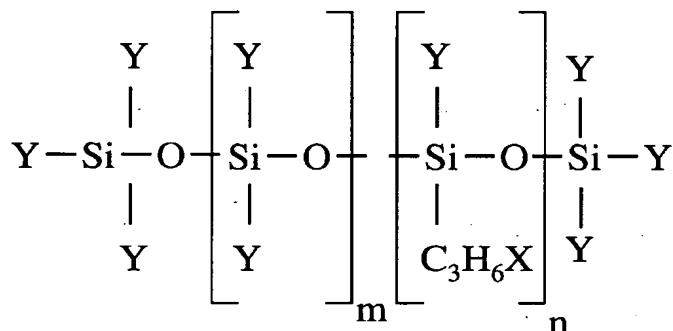
[0093] これらの官能基Xは、非共有電子対あるいは π 電子を持つため求核剤として働き、半導体超微粒子33と強く配位結合するか、分極による電荷の電気的な作用により半導体超微粒子33と強く配位結合する。従って、これらの官能基を具備する化合物35が半導体超微粒子33と配位結合した超微粒子構造体は、配位結合を長期間、安定して維持することができる。特に、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基は、半導体超微粒子33との配位結合力が強いいため、より長期にわたって安定した超微粒子構造物31をつくることができる。また、ヒドロキシ基は酸化物半導体に対して強い配位結合を持つ。これは酸化物半導体表面の酸素原子とヒドロキシ基の水素が引き合うためである。

[0094] これらの官能基は、主鎖35aの珪素原子に直接結合していても、側鎖35bのメチレン基やエチレン基などを介して珪素原子と結合していても良い。

[0095] また、下記式(b)に示すように、化合物35の側鎖の内、アミノ基、メルカプト基、カルボシキル基、アミド基、エステル基、カルボニル基、フォスフォキシド基、スルフォキシド基、フォスフォン基、イミン基、ビニル基、ヒドロキシ基、エーテル基のいずれかである官能基が付かない側鎖35bが、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、n-ペンチル基、iso-ペンチル基、n-ヘキシル基、iso-ヘキシル基、シクロヘキシル基、メキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、n-ペントキシ基、iso-ペントキシ基、n-ヘキシロキシ基、iso-ヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基のいずれか、またはこの組み合わせを主体とすることが超微粒子構造体31の耐光性、耐熱性を向上できる点で好ましい。

[0096] [化2]

(b)



X = NH₂ 等 Y = CH₃、C₂H₅、C₃H₇ 等

[0097] これは、側鎖35bに、フェニル基やビニル基等の紫外光を吸収する官能基がある場合にはこの部分が光エネルギーを吸収するため、効率が低下するばかりか、このエネルギーにより、この化合物がダメージを受けるためである。また、側鎖35bが炭化水素基からなり、この炭化水素基が長鎖の場合には短鎖の場合に比べて化合物35の耐熱性が低下する。

[0098] また、化合物35が官能基を持つ側鎖35cを2つ以上具備することが好ましい。こうすることで化合物35は半導体超微粒子33に複数の結合点で強固に配位結合する

ことが可能となる。

- [0099] 以上説明したように、化合物35の構造を制御することにより、半導体超微粒子33に対して、化合物35を強固に結合させることができるとともに、耐水性、耐熱性、耐光性に優れた超微粒子構造体31が得られる。
- [0100] なお、超微粒子構造体31に用いられる半導体超微粒子33の平均粒径は、蛍光の波長を粒径により調整することができる点で0.5〜20nmであることが好ましい。これにより半導体超微粒子の粒径を調整することで演色性の高い発光装置を作ることができる。これに対して半導体超微粒子33の平均粒径が20nmを超える場合には粒径を変えたとしても蛍光の波長がほとんど変化しないため、半導体超微粒子33の粒径を変えて演色性を調整することはできない。また、半導体超微粒子33の平均粒径が20nmを超えると半導体超微粒子33の光の吸収、発光を素早く繰り返すことによる高い蛍光収率は得ることができない。
- [0101] さらに、半導体超微粒子33の平均粒径は1nm以上、特に2nm以上とすることが、凝集を防止する観点から望ましい。また、半導体超微粒子33の平均粒径は10nm以下、特に5nm以下とすることが、高い蛍光収率を得るうえで望ましい。
- [0102] この平均粒径0.5〜20nmの半導体超微粒子33を得る方法としては、例えば、トリオクチルフォスフィンオキシドで逆ミセルを形成し、このミセル中で金属元素とカルコゲン元素を300℃程度の温度で反応させて作る方法が挙げられる。
- [0103] また、小型で演色性の高い発光装置を作ることが可能となる点で半導体超微粒子33は光ルミネッセンス機能を有することが好ましい。また、蛍光特性が優れているという点で、半導体超微粒子33はII-IV族化合物半導体またはIII-V族化合物半導体からなることが好ましい。特にZnS、ZnSe、CdS、CdSe、CdTeは蛍光量子効率が高いことから蛍光量子効率の高い超微粒子構造体を作ることができる。
- [0104] また、蛍光量子効率の高い超微粒子構造体31が得られるという点で、半導体超微粒子33は前記したコアシェル構造よりなることが好ましい。
- [0105] 以上説明した超微粒子構造体31を、図5に示すように、樹脂マトリックス37に分散させることで、水分から超微粒子構造体31を遮断する効果がさらに高まるため、さらに効果的に半導体超微粒子33の水分による特性劣化を防止することができる。しか

も、粉末の状態から、液体又は固体の状態で超微粒子構造体31を取り扱うことができるため、取り扱い性、保存性が格段に向上する。

なお、図5は超微粒子構造体31のみを示しているが、超微粒子構造体31は、0.1 μm 以上の平均粒径の蛍光物質と組み合わせられて波長変換器39を構成している。

[0106] この波長変換器39を構成する樹脂マトリックス37は、例えば、光硬化性樹脂や、熱硬化性樹脂を含有させた樹脂マトリックスと超微粒子構造体31とを液体の状態で混合することで得られる。そして、樹脂マトリックス37は、必要に応じて、熱や光により任意の形状に硬化させることが、取り扱いの点で望ましい。

[0107] 樹脂マトリックス37が熱エネルギーにより硬化するものを用いた場合には、たとえば、乾燥機、ヒーターブロックなどの安価な設備で波長変換器39を硬化することができる。

[0108] また、波長変換器39と発光素子との密着性の高い発光装置を得ることができる点で、樹脂マトリックス37は光エネルギーにより硬化することが好ましい。樹脂マトリックス37に光エネルギーにより硬化するタイプのものを用いると、発光素子上に配置した液状の未硬化の波長変換器39を光で硬化させることができる。この手法によれば熱硬化タイプの波長変換器39を使用した場合と異なり、硬化のための熱による発光素子の破壊を起こすことなく波長変換器39を硬化させることができる。従って、発光素子と液状の未硬化の波長変換器39を直接接触させることができるため、波長変換器39と発光素子との密着性の高い発光装置を得ることができる。

[0109] また、樹脂マトリックス37として、シリコーン樹脂を用いた場合には、透光性に優れ、また、耐熱性、耐光性、特に耐水性に優れた波長変換器39となる。

[0110] このシリコーン樹脂は、その主な部分が珪素-酸素の結合を繰り返す主鎖と、その珪素原子に結合する側鎖からなり、これが複数架橋したものである。側鎖がフェニル基やビニル基等の紫外光を吸収する基である場合、シリコーン樹脂で光の吸収が起こる。このため波長変換器39に使用するシリコーン樹脂は直鎖もしくは分岐した、または環状の飽和炭化水素基からなる側鎖を有することが好ましい。飽和炭化水素基が炭素数で7を超える場合にはその耐熱性が低下するため、側鎖はメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、n-ペンチル

基、iso-ペンチル基、n-ヘキシル基、iso-ヘキシル基またはシクロヘキシル基などの炭素数1〜6のアルキル基またはシクロアルキル基のいずれか、またはこれらの2種以上の組み合わせからなることがより好ましい。

- [0111] これと同様の理由で、化合物35の側鎖35bはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、n-ペンチル基、iso-ペンチル基、n-ヘキシル基、iso-ヘキシル基、シクロヘキシル基、メキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、n-ペントキシ基、iso-ペントキシ基、n-ヘキシロキシ基、iso-ヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基のいずれか、またはこの組み合わせからなることが好ましい。
- [0112] また、異なる組成を有する少なくとも2種類の半導体超微粒子を用いることで、複数の異なる波長の蛍光を組み合わせることが容易となり、演色性の高い発光装置を得ることができる。例えばセレン化カドミウムと硫化亜鉛を組み合わせることにより、同じ粒径で赤色と青色の光を波長変換器内で同時に発光させることが可能である。このため、製造装置上作りやすい粒径で数種類の組成で超微粒子構造体31を準備することで高い演色性の波長変換器39を得ることができる。
- [0113] 波長変換器39内部で波長を変換した光が効率よく大気へ放出できるという点で、波長変換器39の屈折率は1.7以上であることが好ましい。発光素子で発光した光は超微粒子構造体31及びシリコーン樹脂13を混合した波長変換器39に導かれ、ここで光の波長を変換した後、大気中へ放出される。波長変換器39の屈折率が1.7よりも小さい場合には、波長変換層39と大気の界面で光が反射されて大気中へ放出されにくくなる。屈折率の測定は波長変換器を厚み1mmのフィルムに成型してイプロス製の屈折率測定機2010プリズムカブラで行なう。
- [0114] 演色性の高い白色の発光装置が得られるという点で、前記したように、波長変換器39は可視光の波長の範囲で少なくとも2つ以上の強度ピークを持つ蛍光を発することが好ましく、特に、可視光の波長の範囲で3つ以上の強度ピークを持つ蛍光を発することが好ましい。こうすることにより演色性の高い白色光を得ることができる。
- [0115] 本発明の発光装置は図1および図2に示した構造を有する。電極1に電力を供給すると、発光素子3は紫外線を発光し、この光は波長変換器39の内部に供給される

。紫外線は波長変換器39内部の超微粒子構造体31により、可視光に変換され、変換された光は波長変換器39より発光装置外へ放出される。

- [0116] また、演色性を高くするために出力光が400〜900nmの幅広いスペクトルを有する光を発するように、複数の平均粒径の超微粒子構造体を波長変換器39に含有させる。
- [0117] 発光効率の良い発光装置を作るうえで、半導体超微粒子33の少なくとも一部のバンドギャップエネルギーを発光素子3が発するエネルギーよりも小さくしておくことが好ましい。半導体超微粒子33の全てのバンドギャップエネルギーが、発光素子3が発するエネルギーよりも高い場合には半導体超微粒子33は発光素子3が発する光エネルギーを吸収することができず、発光装置の効率が著しく低下する。
- [0118] 以下に、本発明の超微粒子構造体の製造方法について詳細に説明する。図3に示す超微粒子構造体31は、半導体超微粒子33と配位結合が可能な珪素-酸素の結合を2つ以上繰り返す化合物35とを混合し、加熱しながら攪拌することで製造することができる。
- [0119] 半導体超微粒子33は、アルキル基を主体とし官能基を具備する化合物を溶媒として、ホットソープ法あるいはマイクロリアクター法などで作製することが可能である。アルキル基を主体とする化合物には、例えばトリオクチルフォスフィンオキシドあるいはドデシルアミン等を使用することができる。配位結合が可能な珪素-酸素の結合を2つ以上繰り返す化合物は前述のようなものを使用することができる。半導体超微粒子33と化合物35を混合し、加熱しながら攪拌することで半導体超微粒子33の表面に配位結合していたトリオクチルフォスフィンオキシドやドデシルアミンを化合物35と交換し、半導体超微粒子33の表面に化合物35を配位結合させて超微粒子構造体1を得ることができる。このとき、加熱は必要に応じて行なえばよく、室温で化合物35を半導体超微粒子33の表面に配位結合させることが可能であれば加熱は行なわなくても良い。
- [0120] また、液状で未硬化の波長変換器39は未硬化の樹脂もしくは溶剤で可塑性を持たせた樹脂に超微粒子構造体31を混合することにより製造することができる。未硬化の樹脂としては例えばシリコーン樹脂やエポキシ樹脂が使用できる。これらの樹脂は2

液を混合して硬化させるタイプのものであっても1液で硬化するタイプのものであっても良く、2液を混合して硬化させるタイプの場合、両液にそれぞれ超微粒子構造体31を混練してもよく、あるいはどちらか一方の液に超微粒子構造物31を混練しても構わない。また、溶剤で可塑性を持たせた樹脂としては例えばアクリル樹脂を使用することができる。

[0121] 硬化した波長変換器39は、未硬化の波長変換器39を、例えば塗布するなどして、フィルム状に成形したり、所定の型に流し込んで固めることで得られる。樹脂を硬化させる方法としては熱エネルギーや光エネルギーを使う方法がある他、溶剤を揮発させる方法がある。

[0122] 本発明の発光装置は波長変換器39を配線基板2に搭載した発光素子3上に設置することにより得られる。波長変換器39コンポジット39を発光素子3上に設置する方法としては硬化したコンポジット39を発光素子3上に設置することが可能であるほか、液状の未硬化のコンポジット39を発光素子3上に設置した後、硬化させて設置することも可能である。

[0123] 本発明の発光装置は、例えば、基板上に複数個をならべて配置して使用される。この場合、基板には予め複数の電極を形成しておき、発光装置を金属ろう材で接続して得ることができる。基板としては例えばプリント基板が、また金属ろう剤としては、例えば半田を使用することができる。これにより、電力効率が高く、長寿命の演色性が高い白色発光装置集合体を作ることができる。

[0124] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

[0125] 図1の発光装置を作製した。まず、サファイアからなる発光素子基板上に窒化物半導体からなる発光素子を有機金属気相成長法にて形成した。

[0126] 発光素子の構造としては発光素子基板上に、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGaN層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、次に発光層を構成するバリア層となるGaN層、井戸層を構成するInGaN層、バリア層となるGaN層を1セットとしGaN層に挟まれたI

nGaN層を5層積層させた多重量子井戸構造とした。

- [0127] この発光素子を近紫外LEDを配置するための配線パターンが形成された絶縁性基体と、近紫外LEDを取り囲む枠状の反射部材とを形成するパッケージ内に実装した。該パッケージ内の配線パターンに、Agペーストを介して、発光素子を実装した。
- [0128] 続いて、パッケージ内にシリコン樹脂を充填して、発光素子を被覆し、さらに加熱することによって該樹脂を硬化させ、内部層を形成した。シリコン樹脂の充填は、ディスペンサーを用いて塗布法にて形成した。
- [0129] 次に、ジメチルシリコン骨格からなるシリコン樹脂に、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO})_4\text{C}_{12}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 Mn 、 LiEuW_2O_8 等の蛍光物質、及びセレン化カドミウム及びチツ化ガリウムからなる半導体超微粒子をそれぞれ表1の条件で分散混合し、蛍光体含有樹脂ペーストを作製した。
- [0130] 得られた蛍光体含有樹脂ペーストを平滑な基板上にディスペンサーにて塗布形成し、これをホットプレート上で150℃5分間加熱して、仮硬化膜を作製した。続いて、これを150℃の乾燥機内に5hr入れ、表1に示す蛍光体含有フィルム(波長変換層)を作製した。このフィルムを前記内部層の上面に取り付け、発光装置を得た。多層型波長変換器は、上記方法にて作製した複数の波長変換層を内部層と同一のシリコン樹脂と同じ材料樹脂を接着剤として介在させて形成した。
- それぞれの波長変換器からなる発光装置の発光効率は、大塚電子社製の発光特性評価装置を使用して測定した。結果を表1に示した。
- [0131] なお、使用した平均粒径が0.1 μm以上の蛍光物質 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO})_4\text{C}_{12}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 Mn 、 LiEuW_2O_8 は、入手時に指定したり、粉碎処理をすることで種々の粒径に調整した。
- また、セレン化カドミウム及びチツ化ガリウムからなる半導体超微粒子は、以下に示す方法にて作製した。
- [0132] 関東化学社製の7.9g(0.1M)のSe粉末をトリオクチルフォスフィン(TOP)250gに溶解させた。これを溶液1とする。次に、関東化学製の7.6g(0.1M)の硫化ナトリウムをトリオクチルフォスフィン(TOP)250gに溶解させた。これを溶液2とする。
- 次に、酢酸カドミウム1.6g及びオレイン酸9.9mL、オクタデセン300mLを混合し、

アルゴンフロー条件下170℃にて2時間過熱攪拌する。この溶液にセレン金属29.6g、トリオクチルフォスフィン(TOP)1.5gを加え、室温にて24時間攪拌した。

[0133] 上記方法にて作製した溶液を160℃～300℃5分間攪拌して、カドミウムセレン半導体超微粒子を合成した。なお、反応温度を変えることにより、半導体超微粒子の平均粒径を制御した。反応終了後、この溶液を室温に冷却した。冷却した溶液に、さらに、トルエンを200g加えて均一に混合した後、さらにエタノールを加えて遠心分離機で10分間1500Gの加速度をかけて、セレン化カドミウム粒子を沈殿させた。

[0134] 次に、上記方法で得られたセレン化カドミウム粒子を酢酸亜鉛1.1g及びオレイン酸9.9mL、オクタデセン300mL混合溶液に添加し、アルゴンフロー条件下170℃にて2時間過熱攪拌した。この溶液に硫黄12g／トリオクチルフォスフィン(TOP)を1.5g加え、300℃で攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、これにトルエンを200g加えて均一に混合した後、さらにエタノールを加えて遠心分離機で10分間1500Gの加速度をかけて硫化亜鉛で表面を被覆したコアシェル構造のセレン化カドミウム粒子を沈殿させた。

平均粒径2nm、2.9nm、4.7nm、120nmのセレン化カドミウムが得られた。また、同様の方法にて作製した比較用のガリウムナイトライド粒子は、平均粒径5nmであることを確認した。なお、得られた半導体超微粒子の平均粒径は、TEMにより確認した。

[0135] 次に、得られた半導体超微粒子に、アミノ基を官能基に有し、かつ側鎖置換基がメチル基である変性シリコーン2gを加え、窒素雰囲気下40℃、8時間加熱攪拌した。続いて、上記手法で得られた液体にトルエンを2g加えて攪拌した後、これにメタノールを10g加えた。白濁したのを確認してから遠心分離機で30分間1500Gの加速度をかけて半導体超微粒子を沈殿させた。その後、上澄み液のトルエン及びメタノール溶液をスポイドで除去した。この操作を3回繰り返して過剰の変性シリコーンを除去して、アミノ基置換変性シリコーンで被覆された半導体超微粒子を得た。なお、変性シリコーンでの被覆の状態については、フーリエ変換赤外分光分析、さらにX線光電子分光分析にて確認した。

上記方法で合成した蛍光物質、半導体超微粒子を用いて作製した波長変換器の

構成および発光効率の評価結果を表1に示した。

[表1]

波長変換器																発光効率
第1層				第2層				第3層				厚み	ピーク波長	発光効率		
組成	平均粒径 (nm)	バンドギャップエネルギー (eV)	ピーク波長 (nm)	厚み (nm)	組成	平均粒径 (nm)	バンドギャップエネルギー (eV)	ピーク波長 (nm)	厚み (nm)	組成	平均粒径 (nm)				バンドギャップエネルギー (eV)	
1	CdSe	4.7	1.74	600	0.20	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu,Mn	3 × 10 ³		520	0.20	CdSe	0.5	1.74	450	0.20	12
2	CdSe	4.7	1.74	600	0.20	CdSe	2.9	1.74	520	0.20	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	6 × 10 ³		470	0.20	50
3	CdSe	4.7	1.74	600	0.20	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu,Mn	3 × 10 ³		520	0.20	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	6 × 10 ³		470	0.20	48
4	CdSe	10.0	1.74	700	0.20	CdSe	2.9	1.74	520	0.20	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	6 × 10 ³		470	0.20	50
5	CdSe	20.0	1.74	800	0.20	CdSe	2.9	1.74	520	0.20	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	6 × 10 ³		470	0.20	14
6	CdSe	4.7	1.74	600	0.02	CdSe	2.9	1.74	520	0.02	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	6 × 10 ³		470	0.02	12
7	CdSe	4.7	1.74	600	2.00	CdSe	2.9	1.74	520	2.00	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	6 × 10 ³		470	2.00	14
8	GaN	5.0	3.39	350	0.20	CdSe	2.9	1.74	520	0.20	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	6 × 10 ³		470	0.20	11
* 9	CdSe	4.7	1.74	600	0.20	CdSe	2.9	1.74	520	0.20	CdSe	2	1.74	470	0.2	9
* 10	La ₂ O ₃ :Eu	3 × 10 ³		630	0.20	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu,Mn	3 × 10 ³		520	0.20	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	6 × 10 ³		470	0.20	8
* 11	CdSe	120.0	1.74	800	0.20	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu,Mn	3 × 10 ³		520	0.20	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	6 × 10 ³		470	0.20	6
* 12	CdSe	4.7	1.74	600	0.20	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu,Mn	0.05 × 10 ³		520	0.20	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	0.05 × 10 ³		470	0.20	3

* は、本発明範囲外の条件である。

*は、本発明範囲外の条件である。

[0136] 表1において、比較例である試料No. 9は、波長変換器を半導体超微粒子のみ使用して作製しているため、青色領域の量子効率が低くなり、発光装置の発光効率が9lm/Wと低くなった。また、比較例である試料No. 10は、すべて0.1 μ m以上の蛍光物質を使用しているため、赤色領域の発光効率が低くなり、発光装置の発光効率が8lm/Wと低くなった。また、試料No. 11は、半導体超微粒子の平均粒子径が120nmと大きく本発明の範囲外であるため、量子閉じ込め効果による半導体超微粒子の量子効率が向上せず、発光効率が6lm/Wと非常に低くなった。また、試料No. 12は、使用する蛍光物質の平均粒子径が50nmと非常に小さいため、表面欠陥の発生による蛍光物質の量子効率の低下が起こり、発光装置の発光効率が3lm/Wと非常に小さくなることが分かった。

[0137] 一方、本発明に係る波長変換器を具備する試料No. 1～No8からなる発光装置は、10lm/W以上の発光効率を示すことが確認できた。特に、試料No. 2、試料No. 3、試料No. 4は、48lm/W以上の高い発光効率を示した。

なお、本発明の波長変換器を用いた発光装置の出力光のピーク波長は400～900nmの範囲内に入ることを確認した。

実施例 2

[0138] 発光装置を以下の方法にて作製した。まず、サファイアからなる発光素子基板上に窒化物半導体からなる発光素子を有機金属気相成長法にて形成した。

発光素子の構造としては発光素子基板上に、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGaN層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、次に発光層を構成するバリア層となるGaN層、井戸層を構成するInGaN層、バリア層となるGaN層を1セットとしGaN層に挟まれたInGaN層を5層積層させた多重量子井戸構造とした。

[0139] この発光素子を近紫外LEDを配置するための配線パターンが形成された絶縁性基体と、近紫外LEDを取り囲む枠状の反射部材とを形成するパッケージ内に実装した。該パッケージ内の配線パターンに、Agペーストを介して、発光素子を実装した。

続いて、パッケージ内にシリコン樹脂を充填して、発光素子を被覆し、さらに加熱することによって該樹脂を硬化させ、内部層を形成した。シリコン樹脂の充填は、デ

イスペンサーを使用した。

[0140] 次に、半導体超微粒子と蛍光物質をシリコン樹脂に混合し、ダイコーター法によってシート状に成形した。シート成形後、室温にて72時間放置した後、150℃で3時間乾燥させて、本発明の波長変換器を作製した。室温にて72時間放置することにより、自然沈降によって蛍光物質の粒子を沈降させ、シートの断面方向に、半導体超微粒子の分散量が多い部分と蛍光物質の粒子の分散量が多い部分とが分かれた構造の波長変換器を得た。得られた波長変換器を前記内部層の上面に取り付け、本発明の発光装置を得た。

[0141] 上記半導体超微粒子は、以下の方法にて合成した。まず、CdSeの半導体超微粒子を合成する。最初に39.5g(0.5M)のSe粉末をトリオクチルフォスフィン(TOP)1.25kgに溶解させる。これを溶液1とする。次に、酢酸カドミウム26.6g(0.1M)及びステアリン酸0.5kgを混合し、130℃にて溶解させる。100℃以下に冷却したら溶液1を添加し、さらにTOPを0.75kg添加し、プリカーサー液とした。このプリカーサー液をオイルバスにて加熱した。加熱の方法は、オイルバス中に一部を浸漬した反応管にプリカーサー液を通すことによって行った。加熱温度は220℃とした。反応時間を0.5～15分に変化させ、半導体超微粒子の平均粒径を制御した。プリカーサー液がオイルバス内から出た段階で、急激に室温にさらすことで、冷却を行なった。こうして平均粒径2～132nmの半導体超微粒子を得た。

また、使用した平均粒径0.1μm以上の蛍光物質(Sr, Ca, Ba, Mg) $(\text{PO})_{10}(\text{C})_{4612}$:Eu、BaMgAl $_{10} \text{O}_{17}$:Eu、Mn、LiEuW $_{2} \text{O}_{8}$ は、入手時に指定したり、粉碎処理をすることで種々の粒径に調整した。

[0142] 上記方法にて作製した波長変換器の作製条件、並びに波長変換器を具備した発光装置の発光効率を表2に示した。なお、発光装置の発光効率は、大塚電子社製の発光特性評価装置を用いて評価した。

[表2]

	波長変換器						
	粒子組成	平均粒径 (nm)	ピーク波長 (nm)	粒子組成	平均粒径 (nm)	ピーク波長 (nm)	厚み (nm)
13	CdSe	4	550	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	3 × 10 ³	470	0.6
14	CdSe	10	700	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	3 × 10 ³	470	0.6
15	CdSe	20	800	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	3 × 10 ³	470	0.6
16	CdSe	4	550	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	3 × 10 ³	470	0.6
17	CdSe	132	850	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	3 × 10 ³	470	0.6
18	CdSe	4	550	CdSe	2	470	0.6
19	La ₂ O ₃ :Eu	3 × 10 ³	630	(Sr,Ca,Ba,Mg) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ :Eu	3 × 10 ³	470	0.6

* * *

[0143] 表2において、比較例である試料No. 17は、半導体超微粒子の平均粒径が132nmと大きく本発明の範囲外であるため、量子閉じ込め効果による半導体超微粒子の量子効率が向上せず、発光効率が4lm/Wと非常に低くなった。比較例である試料No. 18は、波長変換器を半導体超微粒子のみ使用して作製しているため、青色領

域の量子効率が低くなり、発光装置の発光効率が3lm/Wと低くなった。また、比較例である試料No. 19は、すべて0.1 μ m以上の蛍光物質を使用しているため、赤色領域の発光効率が低くなり、発光装置の発光効率が3lm/Wと低くなった。

- [0144] 一方、本発明に係る波長変換器を具備する試料No. 13～No.16からなる発光装置は、すべて10lm/W以上の発光効率を示した。特に、平均粒子径が4nmの半導体超微粒子を用いて作製した試料No. 13が、54lm/Wと非常に高い発光効率を示した。

実施例 3

- [0145] 実施例2で用いた半導体超微粒子CdSeに関して、表面修飾分子の種類を変え、半導体超微粒子の発光特性を評価した。

まず、半導体超微粒子であるCdSeの超微粒子を製造する方法について説明する。関東化学社製の7.9g(0.1M)のSe粉末をトリオクチルフォスフィン(TOP)250gに溶解させ、これを溶液1とした。次に、関東化学社製の7.6g(0.1M)の硫化ナトリウムをトリオクチルフォスフィン(TOP)250gに溶解させ、これを溶液2とした。

- [0146] 次に、関東化学製の酢酸カドミウム5.3g(0.02M)及びステアリン酸100gを混合し、130℃にて溶解した。この溶液にトリオクチルフォスフィンオキシド(TOPO)を400g加え300℃に加熱し、溶解した。

- [0147] この溶液に、前記の溶液1を添加して300℃の条件で反応させた。反応終了後、室温に冷却し、冷却した溶液に、さらにトルエンを200g加えて均一に混合した後、さらにエタノールを加えて遠心分離機で10分間1500Gの加速度をかけて、セレン化カドミウム粒子を沈殿させた。次に、このセレン化カドミウム粒子に酢酸亜鉛3.7g(0.02M)及びステアリン酸100gを混合し、130℃にて溶解した。この溶液にトリオクチルフォスフィンオキシド(TOPO)を400g加え、300℃に加熱し、溶液2を添加した後、室温に冷却した。これに、トルエンを200g加えて均一に混合した後、さらにエタノールを加えて遠心分離機で10分間1500Gの加速度をかけて硫化亜鉛で表面を被覆したコアシェル構造のセレン化カドミウム粒子を沈殿させた。

- [0148] 沈殿物を回収して得られたセレン化カドミウム半導体超微粒子は平均粒径4nmであることをTEMにより確認した。また、このセレン化カドミウム半導体超微粒子に紫外

、線を当てたときの蛍光色は黄色であった。また、蛍光ピークの中心波長は580nmであった。

- [0149] 次に、上記のようにして得られたセレン化カドミウム半導体超微粒子3を2mgずつ3つに分けて量り取り、これに前記化学式(a)に示すアミン基、メルカプト基、カルボキシル基、アミド基、ビニル基のいずれかを官能基に持つ珪素-酸素結合を主鎖に持ち、官能基の付かない側鎖がメチル基であるシリコン化合物をそれぞれ各2gずつ加えた。なお、このシリコン化合物の珪素-酸素結合の繰り返し単位数は250で、官能基を有する側鎖の数nは5であった。
- [0150] これを窒素雰囲気中で90℃に加熱した状態で20時間攪拌した。攪拌が終了すると、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基のいずれかを官能基に持つシリコン化合物の溶液はいずれもオレンジ色の液体状態となった。また、アミド基またはビニル基を官能基に持つシリコン化合物の溶液はオレンジ色になったものの、一部のセレン化カドミウムは沈殿物として化合物が配位結合せずに残っていた。
- [0151] 次に、セレン化カドミウム半導体超微粒子から、この半導体超微粒子と配位結合していない余分なシリコン化合物の除去を行なった。先のオレンジ色の液体にクロロホルムを2g加えて攪拌した後、メタノールを10g加えて攪拌した。この溶液が白濁したのを確認してから遠心分離機で30分間1500Gの加速度をかけて半導体超微粒子を沈殿させた。その後、上澄み液のクロロホルム及びメタノール溶液をスポイドで除去した。この操作を3回繰り返して、シリコン化合物を除去してナノ粒子構造体を得た。
- [0152] このナノ粒子構造体を真空乾燥した後、2液熱硬化タイプのシリコン樹脂と混合して液状の未硬化未硬化物得た。これを厚み10mmの蛍光測定用セルに流し込み、80℃で2時間加熱硬化させて硬化済みの波長変換層を得た。これらの波長変換層はいずれも紫外線を当てたときの蛍光色は黄色を放った。
- [0153] これらの波長変換層の蛍光強度を測定した。その結果を表3に示す。蛍光強度は島津製作所製PF-5300PCで測定した。

[表3]

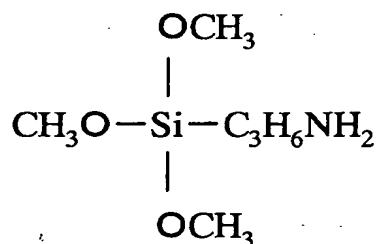
試料No.	官能基	蛍光強度
31	アミン基	0.92
32	メルカプト基	0.87
33	カルボキシル基	0.88
34	アミド基	0.54
35	ビニル基	0.39

[0154] 表3から明らかなように、官能基としてアミノ基($-\text{NH}_2$)、メルカプト基($-\text{SH}$)、カルボキシル基($-\text{COOH}$)、アミド基($-\text{CONH}-$)、ビニル基($-\text{C}=\text{C}-$)を有する試料は、いずれも蛍光強度が高い示した。

[0155] また、比較例として前述のシリコン化合物で処理する前のコアシェル構造のセレン化カドミウム粒子0.01gを量り取り、これにトルエン20gを加えた。このセレン化カドミウム粒子の表面には半導体超微粒子を作製する工程で溶媒として使用したTOPOが配位結合している。

[0156] また、珪素-酸素結合が1つのみの、下記に示す化合物を、エタノールと水の混合溶液に半導体微粒子を分散させた混合溶液に添加し乾燥して、半導体微粒子の表面に比較例の化合物を結合させて、比較例の半導体超微粒子を作製した。この比較例の半導体超微粒子を0.01g量り取り、これにトルエン20gを加えた。

[0157] [化3]



[0158] また、前述のアミノ基を官能基とするナノ粒子構造体1を0.01g量り取り、これにトルエン20gを加えた。これらのトルエン溶液の蛍光強度をトルエン溶液調製直後とトルエン溶液調製から14日後に測定し、大気中の水分による蛍光強度の低下を調べた。その結果を表4に示す。

[表4]

試料No.	半導体超微粒子と 配位結合する化合物	トルエン溶液調整 直後の蛍光強度	トルエン溶液調整から 14日後の蛍光強度
*36	TOPO	0.90	0.70
*37	珪素－酸素の結合が 1つのみの化合物	0.89	0.65
38	珪素－酸素を繰り返す化合物 (アミン官能基、 $m=250$ 、 $n=5$)	0.92	0.92

*は本発明の範囲外の試料である。

[0159] 表4の試料No. 36、37は本発明範囲外の比較例であり、トルエン溶液調製直後の蛍光強度は0.9であったものが、試料No. 36では14日後には0.7となり、また、試料No. 37では、14日後には0.7となり、蛍光強度の低下が見られた。また、試料No. 38は、試料No. 31と同様にして作製した超微粒子構造体1を0.01g量り取り、これにトルエン20gを加えたものである。この試料では、トルエン溶液調製直後およびトルエン溶液調製から14日後の蛍光強度はいずれも0.9であり、蛍光強度の低下は見られなかった。なお、蛍光の波長及び強度の測定は、島津製作所製PF-5300PCで行った。

[0160] 次に、前記化学式(b)記載の官能基Xがアミノ基で官能基の付かない側鎖Yがエチル基およびn-プロピル基である化合物で上記と同じ操作を行なった。

このときセレン化カドミウムと化合物を混合し、90℃に加熱した状態で20時間攪拌した後に、溶液はオレンジ色となった。これを上記と同じ方法でシリコーン樹脂と混合し、セル中で硬化させた。これらの波長変換層の蛍光強度を測定した。その結果を表5に示す。

[表5]

試料No.	官能基の付かない側鎖	蛍光強度
39	メチル基	0.9
40	エチル基	0.9
41	プロピル基	0.9

[0161] 試料No. 39は表3の試料No. 31と同一の試料である。また、試料No. 40の官能基の付かない側鎖がエチル基のものと、試料No. 41の官能基の付かない側鎖がn-

プロピル基のものはいずれも蛍光強度が0.9であった。

[0162] 次に、アルミナ基板上に中心発光波長395nmの発光素子をフリップチップ実装法にて実装した。これに、官能基がアミン基で官能基の付かない側鎖がメチル基である化合物をセレン化カドミウム半導体超微粒子に配位結合させた超微粒子構造体と、平均粒径6 μ mの(Sr, Ca, Ba, Mg)10(PO₄)₆Cl₂:Euと、さらに平均粒径3 μ mのBaMgAl₁₀O₁₇:Euとをシリコーン樹脂をそれぞれ分散させて複数の波長変換層を作製し、これらの波長変換層で発光素子を覆うようにかぶせて接着し、発光装置を得た。この発光装置の発光効率は50lm/Wであった。

[0163] 一方、シリコーン化合物を用いずにセレン化カドミウム半導体超微粒子をシリコーン樹脂に混合したものを厚み1mmのフィルムにして発光装置を作製した。このものは発光効率が30Lm/Wであった。

図面の簡単な説明

[0164] [図1]本発明の発光装置の一実施形態を示す概略断面図である。

[図2]本発明の発光装置に係る他の実施形態を示す概略断面図である。

[図3](a)は本発明に係るナノ粒子構造物の一例を模式的に示す概略断面図、(b)はその部分拡大模式図である。

[図4]本発明のナノ粒子構造物に用いる化合物の分子構造を示す説明図である。

[図5]本発明に係るコンポジットを模式的に示す断面図である。

[図6]従来の発光装置の構造の一例を示す概略断面図である。

符号の説明

- [0165] 1、11・・・電極
2、12・・・基板
3、13・・・発光素子
4、14・・・波長変換器
4a、4b、4c、14a、14b、14c、14d・・・波長変換層
5、5a、5b、5c、15a、15b、15c、15d・・・蛍光体
6、16・・・反射体

請求の範囲

- [1] 蛍光体として、平均粒径が20nm以下である少なくとも1種の半導体超微粒子と、平均粒径0.1 μ m以上である少なくとも1種の蛍光物質とをそれぞれ樹脂マトリックス中に含有する複数の波長変換層からなることを特徴とする波長変換器。
- [2] 前記半導体超微粒子と前記蛍光物質とが樹脂マトリックス中に分散し、かつそれぞれ層状に偏在して複数の波長変換層を形成していることを特徴とする請求項1に記載の波長変換器。
- [3] 前記半導体超微粒子が、周期表第I-b族、第II族、第III族、第IV族、第V族および第VI族に属する少なくとも2種類以上の元素からなる半導体組成物であることを特徴とする請求項1に記載の波長変換器。
- [4] 前記半導体超微粒子のバンドギャップエネルギーが、1.5〜2.5eVであることを特徴とする請求項1に記載の波長変換器。
- [5] 前記樹脂マトリックスが、実質的に単一の樹脂層であることを特徴とする請求項2に記載の波長変換器。
- [6] 前記半導体超微粒子の表面を表面修飾分子が被覆していることを特徴とする請求項1に記載の波長変換器。
- [7] 前記表面修飾分子が、珪素-酸素の結合を2つ以上繰り返していることを特徴とする請求項6に記載の波長変換器。
- [8] 前記表面修飾分子が、前記半導体超微粒子表面に配位結合していることを特徴とする請求項6に記載の波長変換器。
- [9] 前記表面修飾分子の珪素-酸素の繰り返し単位数が5〜500であることを特徴とする請求項7に記載の波長変換器。
- [10] 前記半導体超微粒子が、平均粒径0.5〜20nmであることを特徴とする請求項1に記載の波長変換器。
- [11] 前記半導体超微粒子がコアシェル構造よりなることを特徴とする請求項1に記載の波長変換器。
- [12] 前記表面修飾分子が、アミノ基、メルカプト基、カルボシキル基、アミド基、エステル基、カルボニル基、フォスフォキシド基、スルフォキシド基、フォスホン基、イミン基、

ビニル基、ヒドロキシ基およびエーテル基から選ばれる少なくとも1つの官能基を具備することを特徴とする請求項6に記載の波長変換器。

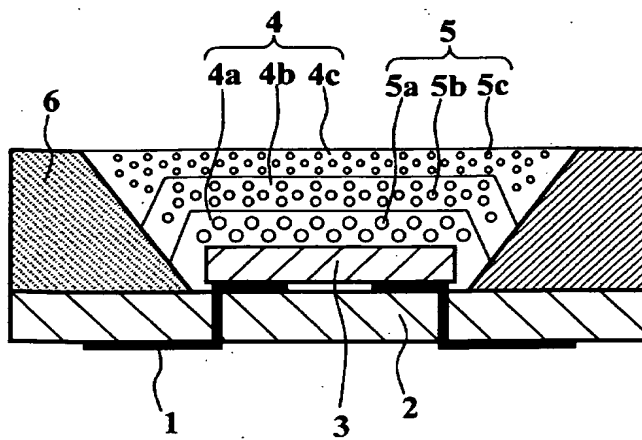
- [13] 前記表面修飾分子が、前記官能基を有する側鎖を2つ以上具備することを特徴とする請求項請求項12に記載の波長変換層。
- [14] 側鎖が、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*iso*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、*iso*-ペントキシ基、*n*-ヘキシロキシ基、*iso*-ヘキシロキシ基およびシクロヘキシロキシ基から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求項13に記載の波長変換層。
- [15] 前記半導体超微粒子が、光ルミネッセンス機能を有することを特徴とする請求項1に記載の波長変換器。
- [16] 前記樹脂マトリックスが、前記半導体超微粒子および蛍光物質を混合した液状未硬化物を硬化させたものであることを特徴とする請求項2に記載の波長変換装置。
- [17] 屈折率が1.7以上であることを特徴とする請求項1に記載の波長変換器。
- [18] 前記樹脂マトリックスが、熱エネルギーにより硬化するものであることを特徴とする請求項1に記載の波長変換器。
- [19] 前記樹脂マトリックスが、光エネルギーにより硬化するものであることを特徴とする請求項1に記載の波長変換器。
- [20] 前記樹脂マトリックスが、主鎖に珪素-酸素結合を含む高分子樹脂を含有することを特徴とする請求項1に記載の波長変換器。
- [21] 可視光の波長の範囲で少なくとも2つ以上の強度ピークを持つ蛍光を発することを特徴とする請求項1に記載の波長変換器。
- [22] 基板上に設けられ励起光を発する発光素子と、この発光素子の前面に位置し前記励起光を可視光に変換する波長変換器とを備え、前記可視光を出力光とする発光装置であって、前記波長変換器が、蛍光体として、平均粒径が20nm以下である少なくとも1種の半導体超微粒子と、平均粒径0.1 μ m以上である少なくとも1種の蛍光物質とをそれぞれ樹脂マトリックス中に含有する複数の波長変換層からなる発光装置

- 。
- [23] 前記半導体超微粒子と前記蛍光物質とが樹脂マトリックス中に分散し、かつそれぞれ層状に偏在して複数の波長変換層を形成していることを特徴とする請求項22に記載の発光装置。
- [24] 各波長変換層で変換された変換光のピーク波長が、前記発光素子側から外側に向かつて順に短波長となるように、前記複数の波長変換層を配置してなることを特徴とする請求項22記載の発光装置。
- [25] 前記蛍光体の少なくとも一部のバンドギャップエネルギーが、発光素子が発するエネルギーよりも小さいことを特徴とする請求項22に記載の発光装置。
- [26] 前記波長変換器が、少なくとも3層の波長変換層からなり、該3層の波長変換層でそれぞれ変換された変換光がそれぞれ、赤、緑、青に対応する波長となることを特徴とする請求項22に記載の発光装置。
- [27] 前記波長変換層が、前記蛍光体を含有する高分子樹脂薄膜からなることを特徴とする請求項22に記載の発光装置。
- [28] 前記波長変換器に含まれる蛍光体が、平均粒子径が10nm以下の半導体超微粒子であることを特徴とする請求項22に記載の発光装置。
- [29] 前記半導体超微粒子を含有する波長変換層が前記発光素子側に配設されており、かつ前記半導体超微粒子からの出力光のピーク波長が前記蛍光物質からの出力光のピーク波長よりも大きいことを特徴とする請求項22に記載の発光装置。
- [30] 前記半導体超微粒子からの出力光のピーク波長が、500〜900nmであることを特徴とする請求項22に記載の発光装置。
- [31] 前記蛍光物質からの出力光のピーク波長が、400〜700nmであることを特徴とする請求項22に記載の発光装置。
- [32] 前記励起光の中心波長が450nm以下であることを特徴とする請求項22に記載の発光装置。
- [33] 前記出力光のピーク波長が400〜900nmであることを特徴とする請求項22に記載の発光装置。
- [34] 前記樹脂マトリックスが、実質的に単一の樹脂層であることを特徴とする請求項22

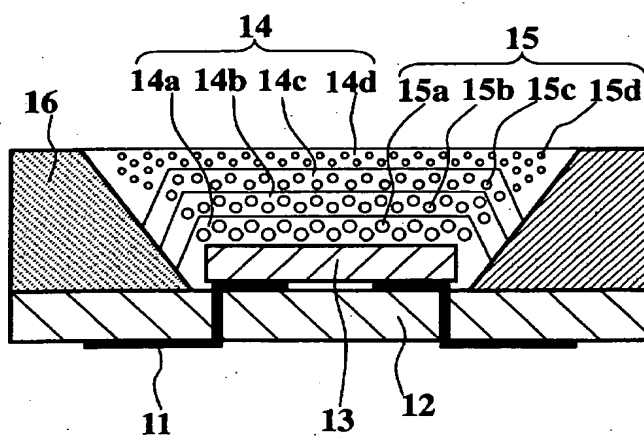
に記載の発光装置。

- [35] 前記波長変換層の厚みが、0.05〜1.0mmであることを特徴とする請求項22に記載の発光装置。
- [36] 前記波長変換器の厚みが0.1〜5.0mmであることを特徴とする請求項22に記載の発光装置。
- [37] 前記複数の波長変換層に含まれる蛍光体が略同一材料からなり、それぞれ平均粒子径が異なる半導体超微粒子であることを特徴とする請求項22に記載の発光装置。
- [38] 基板上に設けられ励起光を発する発光素子と、この発光素子の前面に位置し前記励起光を可視光に変換する波長変換器とを備え、前記可視光を出力光とする発光装置であって、前記波長変換器が、蛍光体として、平均粒径が20nm以下である少なくとも1種の半導体超微粒子と、平均粒径0.1 μ m以上である少なくとも1種の蛍光物質とをそれぞれ高分子樹脂薄膜又はゾルゲルガラス薄膜中に含有する複数の波長変換層からなる発光装置。
- [39] (a) 平均粒径20nm以下である少なくとも1種の半導体超微粒子と、平均粒径0.1 μ m以上である少なくとも1種の蛍光物質とを樹脂の未硬化物に分散する工程と、
(b) 前記半導体超微粒子と蛍光物質が分散された樹脂をシート状に成形し、前記半導体超微粒子を成形物の一方の主面側に多く分散させ、前記蛍光物質を他方の主面側に多く分散させる工程と、
(c) 前記半導体超微粒子と蛍光物質の粒子が分散した後のシートを硬化する工程を含むことを特徴とする波長変換器の製造方法。
- [40] 前記(a)工程の前に、半導体超微粒子を液相中で合成し、液相中の珪素-酸素の結合を主体としアミノ基、カルボキシル基、メルカプト基およびヒドロキシ基から選ばれる官能基を有するシリコン系化合物が配位する工程を含むことを特徴とする請求項39に記載の波長変換器の製造方法。
- [41] 基板上に発光素子を搭載する工程と、前記発光素子を覆うようにして、請求項1に記載の波長変換器を配置する工程を含むことを特徴とする発光装置の製造方法。

[図1]

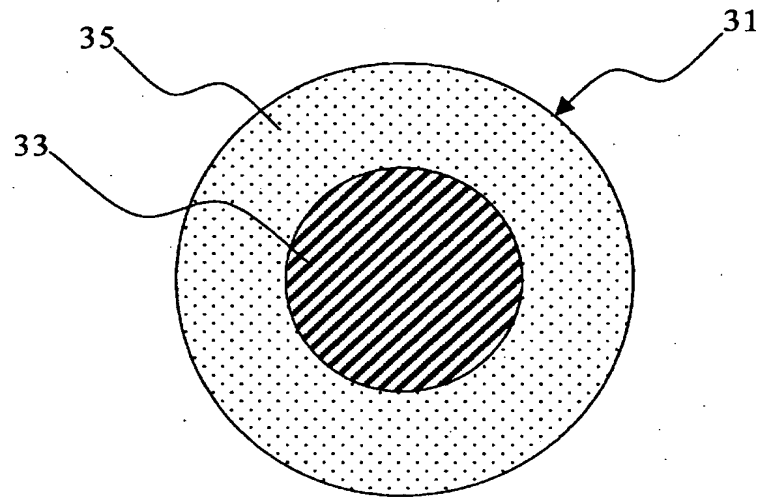


[図2]

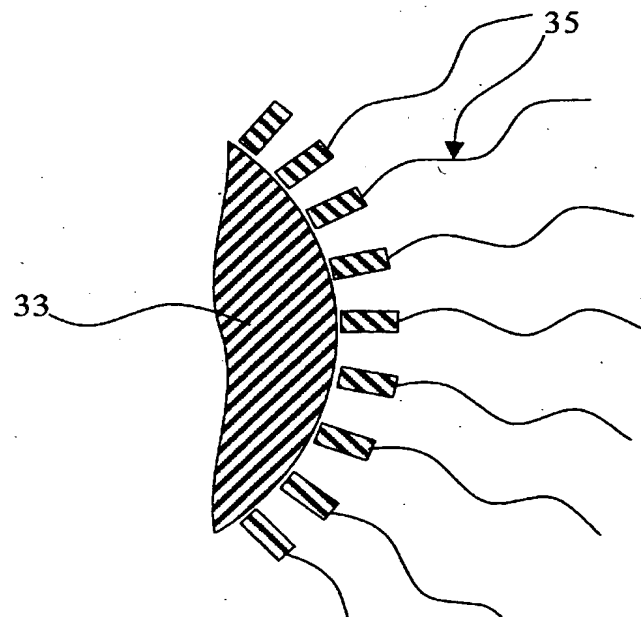


[図3]

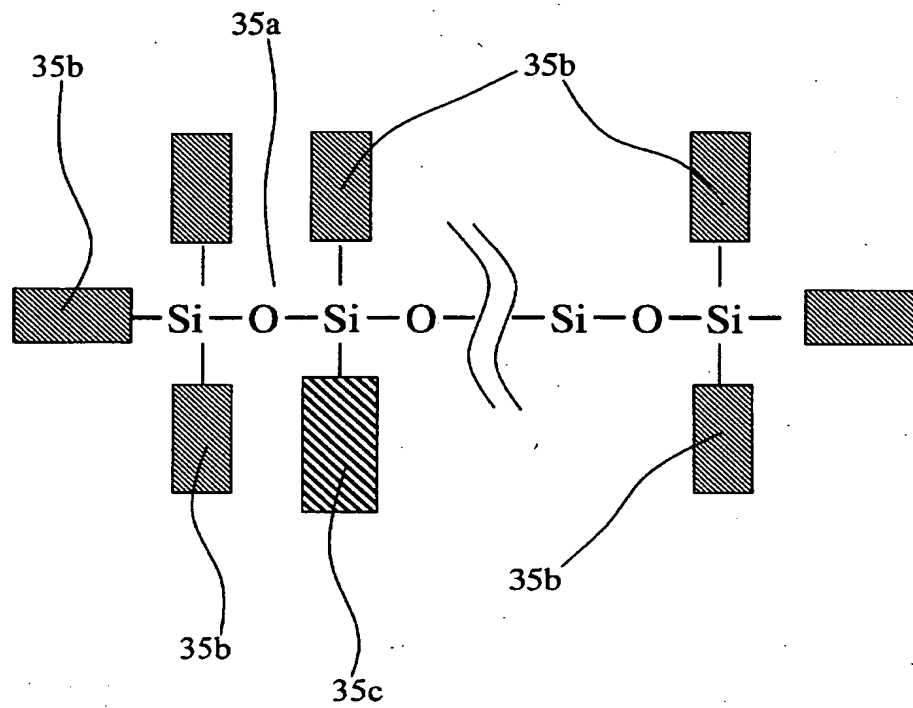
(a)



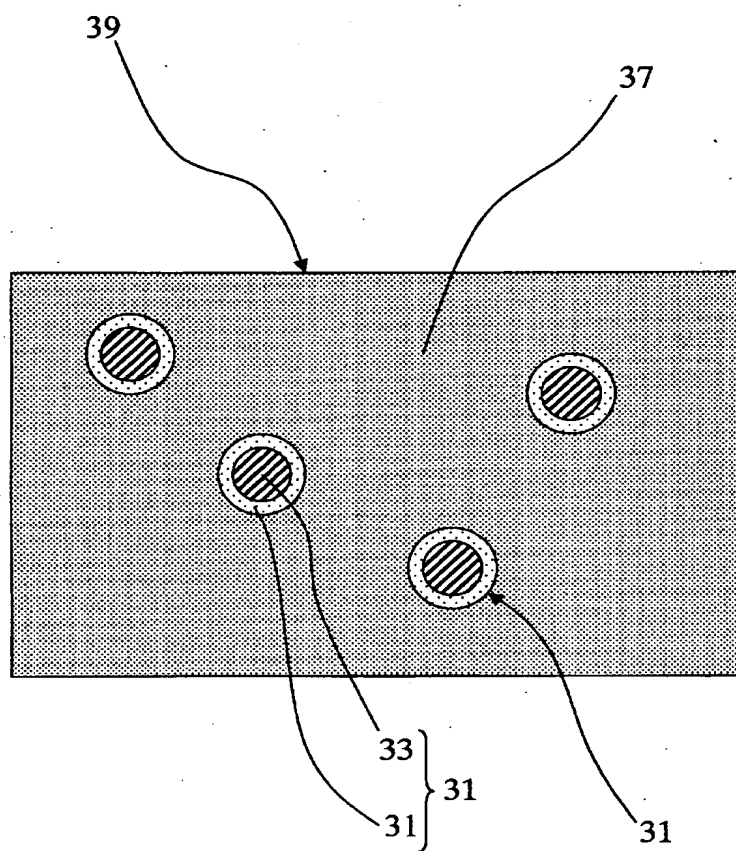
(b)



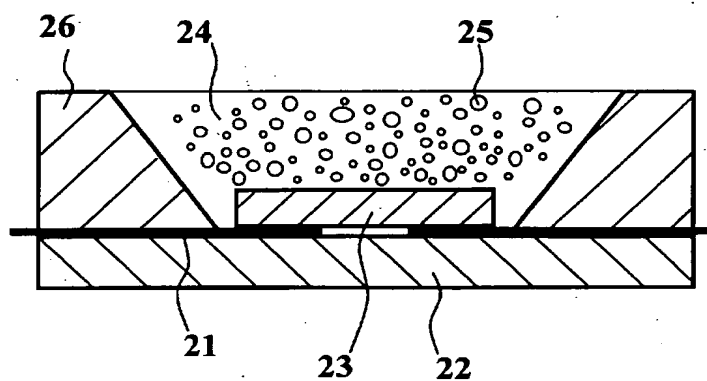
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C09K11/08, H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C09K11/08, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JICST(JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2003/21691 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 March, 2003 (13.03.03), & US 2004/104391 A & EP 1367655 A1	1-41
Y	JP 2003-249373 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 September, 2003 (05.09.03), (Family: none)	1-41
Y	LEE Jinwook, Full Color Emission from II-VI Semiconductor Quantum Dot-Polymer Composites, Adv. Mater., Vol.12, No.15, pages 1102-1105, 02 August, 2000 (02.08.00)	1-41

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 April, 2005 (04.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000972

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-121548 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 April, 2002 (26.04.02), (Family: none)	1-41
Y	JP 2003-243727 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 29 August, 2003 (29.08.03), (Family: none)	1-41
Y	JP 2002-314142 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 25 October, 2002 (25.10.02), & US 2002/163302 A & EP 1249873 A2	1-41

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C09K11/08, H01L33/00			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C09K11/08, H01L33/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語) JICST(JOIS)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	WO 2003/21691 A (松下電器産業株式会社) 2003.03.13 & US 2004/104391 A & EP 1367655 A1	1-41	
Y	JP 2003-249373 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.09.05 (ファ ミリーなし)	1-41	
Y	LEE Jinwook, Full Color Emission from II-VI Semiconductor Quantum Dot-Polymer Composites, Adv. Mater., Vol.12, No.15, P.1102-1105, 2000.08.02	1-41	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 04.04.2005		国際調査報告の発送日 26.4.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 田村 聖子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 9051

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-121548 A (三菱化学株式会社) 2002.04.26 (ファミリーなし)	1-41
Y	JP 2003-243727 A (日亜化学工業株式会社) 2003.08.29 (ファミリーなし)	1-41
Y	JP 2002-314142 A (豊田合成株式会社) 2002.10.25 & US 2002/163302 A & EP 1249873 A2	1-41